I. Beiträge zur Kenntnis der Sorbinsäure und der Cinnamoylacrylsäure. II. Über Kondensation von Benzaldehyd mit o-Toluidin.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VORGELEGT VON

ERNST SCHULZ

AUS NEUSTETTIN.

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1908.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **Volhard.**

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Teilen. Der erste Teil liefert Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Säuren, der zweite Teil behandelt die Kondensation von Benzaldehyd mit o-Toluidin.

I. Teil.

Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Säuren, insbesondere der Sorbinsäure und der Cinnamoylacrylsäure.

Theoretischer Teil.

Die ungesättigten Säuren mit einer Doppelbindung von der Form R·CH:CH·COOH einerseits und die zweifach ungesättigten mit einem System sogenannter konjugierter Doppelbindungen von der Form R·CH:CH·CH:CH·COOH anderseits zeigen in Bezug auf die Additionsfähigkeit dieser Äthylenbindungen ein merklich verschiedenes Verhalten. Man sollte bei den Körpern letzterer Art ihrem zweifach ungesättigten Charakter gemäss eine doppelt so grosse Reaktionsfähigkeit gegenüber verschiedenen Addenden erwarten wie bei den Säuren mit nur einer Doppelbindung. Diese Vermutung, zu der man beim Vergleich der Strukturformeln beider Körperklassen leicht geneigt ist, bestätigt das Experiment jedoch keineswegs. Zwar sind die zweifach ungesättigten Säuren befähigt, sich mit zwei Molekülen mancher einwertiger Atome oder Atomgruppen zu verbinden, im allgemeinen jedoch sind die einfach ungesättigten Säuren bedeutend leichter mit den verschiedensten Addenden in Reaktion zu bringen. In vielen Fällen gelingt es ferner, die eine der

beiden konjugierten Doppelbindungen abzusättigen, während es geradezu unmöglich ist, an die andere ein zweites Molekül des betreffenden Addenden anzulagern. Bei manchen Addenden vollends, die mit Leichtigkeit von den einfach ungesättigten Säuren aufgenommen werden, gelangt man überhaupt nicht zu Additionsprodukten der doppelt ungesättigten.

Betrachten wir nach dieser Richtung hin das Verhalten einiger Säuren aus der Acrylsäurereihe gegenüber dem der Sorbinsäure einerseits und das Verhalten der Säuren aus der Zimtsäurereihe gegenüber dem der Cinnamoylacrylsäure andererseits.

Acrylsäure, Crotonsäure u. s. w. werden bei der Behandlung mit Natriumamalgam oder mit Zink und Schwefelsäure schon in der Kälte in die entsprechenden gesättigten Säuren, Propionsäure, Buttersäure u. s. w. verwandelt. Natriumamalgam wirkt dagegen auch in der Wärme auf Sorbinsäure nur unter Bildung der Dihydrosorbinsäure ein. Die direkte Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff gelingt auch durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure nicht, vielmehr tritt bei dieser Behandlungsweise die Bildung von Jodcapronsäure ein, d. h. ein Mol. H_2 und ein Mol. HJ wird angelagert. Die aus Sorbinsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam entstehende Dihydrosorbinsäure addiert dagegen noch leicht zwei Atome Brom, sodass man zur Dibromcapronsäure gelangt.

Ähnliche Verhältnisse bezüglich der Wasserstoffanlagerung sind bei der Zimtsäure und der Cinnamoylacrylsäure zu beobachten. Natriumamalgam reduziert Zimtsäure leicht zu Hydrozimtsäure, Cinnamoylacrylsäure dagegen nur zu Dihydrocinnamoylacrylsäure. Erst beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung auf 160° gelang es Baeyer und Jackson,[1]) die vollständige Reduktion zu Phenylvaleriansäure zu bewirken.

Brom ist dasjenige Element, welches am leichtesten von ungesättigten Verbindungen addiert wird. So gehen

1 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 122.

Lösungen von Acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff bei Anwesenheit von Brom leicht in Dibrompropionsäure, Dibrombuttersäure, Dibrombernsteinsäure, Dibromzimtsäure über. Auch Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure liefern leicht Dibrom- und Tetrabromadditionsprodukte. Das gleiche gilt von rauchendem Bromwasserstoff. Beim Erwärmen mit diesem Reagenz auf 100° werden von der Acrylsäure und ihren Homologen ein Mol., von der Sorbinsäure zwei Mol. gebunden. Abweichend ist jedoch das Verhalten gegen Chlorwasserstoff. Während z. B. Acrylsäure beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit gasförmigem Chlorwasserstoff unter Bildung von β-Chlorpropionsäureester reagiert, konnten von mir bei der analogen Behandlungsweise der Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure keine Chlorhydroprodukte gewonnen werden.

Weiter sei auf die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure und des Natriumalkoholats verwiesen. Acrylsäure liefert Chlormilchsäure und ihr Ester mit Natriumalkoholat β-Äthoxylpropionsäureester; analog Crotonsäure α-Chlor-β-oxybuttersäure bezw. β-Äthoxylbuttersäureester. Ähnliche Produkte der Sorbinsäure oder Cinnamoylacrylsäure sind nicht bekannt.

Interessant ist das Verhalten der unterjodigen Säure gegen ungesättigte Säuren.[1]) Dieselbe ist nicht imstande, sich an Säuren mit α-β-Äthylenbindung $R \cdot CH = CH \cdot COOH$ anzulagern, dagegen an solche mit β-γ-Bindung $R \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die entstehenden Verbindungen spalten jedoch sofort Wasser ab, und es resultieren Jod-Laktone von der Form $R \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2$ (mit Brücke O·CO). Die Säuren mit der Doppelbindung in γ-δ-Stellung bilden ebenfalls Jod-Laktone, doch lässt es Bougault, der Entdecker dieser Verbindungen, noch unentschieden, ob ihnen die Form I oder II beizulegen ist.

1) Chem. C. 05 I, 24; 06 II, 1117; C. r. d. l'Akad. des sc. 139, 864; 143, 398.

I. $R \cdot CHJ \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$

II. $R \cdot CH \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$

Diejenigen Säuren ferner, deren Doppelbindung über die γ-δ-Stellung hinaus von dem Carboxyl entfernt ist, liefern keine Jod-Laktone, sondern die entsprechenden Additionsprodukte ohne Wasserabspaltung:

$$R \cdot CH \cdot OH \cdot CHJ \cdot (CH_2)_n \cdot COOH$$
$$\text{oder } R \cdot CHJ \cdot CH \cdot OH \cdot (CH_2)_n \cdot COOH.$$

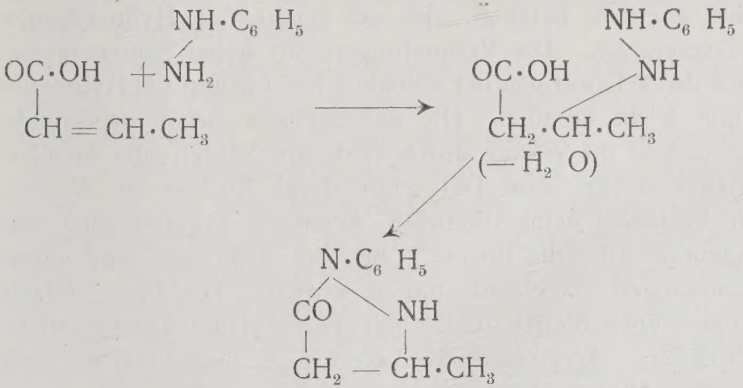
Die Gegenwart einer Doppelbindung in β-γ- oder γ-δ-Stellung ist nun zwar notwendig, aber noch nicht hinreichend zur Laktonbildung; denn Sorbinsäure, Piperinsäure, Cinnamoylacrylsäure, die alle eine Doppelbindung in γ-δ-Stellung besitzen, bilden keine Jod-Laktone. Andererseits bilden Säuren mit zwei Doppelbindungen in γ-δ- und δ-ε-Stellung, wie die Cinnamylidenisocrotonsäure, leicht ein Jod-Lakton, die blosse Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen kann also die Laktonbildung nicht verhindern. Ist in α-Stellung noch ein Carbonyl neben der Doppelbindung in β-γ-Stellung vorhanden, wie in den substituierten Brenztraubensäuren $R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$, so ist gleichfalls keine Laktonbildung möglich, wohl aber, wenn man das Carbonyl in die sekundäre Alkoholgruppe verwandelt.

Charakteristisch ist das Verhalten der einfach ungesättigten Säuren im Unterschied von denen mit konjugierten Doppelbindungen gegen Amoniak. Beim Erwärmen auf 100° liefert Acrylsäureester leicht β-Aminopropionsäureester, Crotonsäure β-Aminobuttersäure, Maleinsäure inaktive Asparaginsäure. Die Anlagerung an Sorbinsäure geht jedoch erheblich schwieriger vor sich. Erst ein mehrtägiges Erhitzen auf 150° führte E. Fischer[1]) zu einer Diaminocapronsäure, deren gut krystallisierendes Pikrat die Reinigung gestattet. Beim Erhitzen über 150° erfolgt wieder Amoniakabspaltung unter gleichzeitigem Wasserverlust, indem ein gegen Alkalien

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2359.

ziemlich beständiges Anhydrid der Aminohexensäure entsteht. Die Vinylacrylsäure verhält sich nach Fischers Beobachtungen ganz ähnlich wie die Sorbinsäure. Cinnamoylacrylsäure endlich liefert keine Aminosäure. Selbst beim Erhitzen auf 150° erhielten Hinrichsen und Triepel[1]) nur das Amoniumsalz. Beim Schütteln der alkoholischen Lösung des Esters entsteht ebenfalls nur das Amoniumsalz. Nach Untersuchungen von Riedel[2]) bildet sich bei längerem Erhitzen des Esters mit alkoholischem Amoniak das Amid der Säure, analog mit Hydrazin das Hydrazid. In derselben Weise reagieren auch aliphatische Amine mit dem Ester unter Bildung der entsprechenden Amide.

Im Anschluss an das Amoniak mögen noch die Einwirkungsweisen des Phenylhydrazins und des Hydroxylamins betrachtet werden. Ungesättigte Säuren der Acrylsäurereihe reagieren mit Phenylhydrazin unter Bildung von Abkömmlingen des Pyrazols.[3]) Es tritt zunächst Addition an die Doppelbindung ein und dann unter Beteiligung des Carboxyls Ringschliessung. So entsteht unter geeigneten Reaktionsbedingungen aus Crotonsäure 1-Phenyl- 3-Methyl- 5-Pyrazolidon:[4])



1) Ann. d. Chem. 336, 203; Chem. C. 04 II, 1730.
2) Ann. d. Chem. 361, 96.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1107; 25, 759; 26, 117.
4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 762.

Auch die Malein- und Fumarsäure, ebenso die Zimtsäure wurden von Knorr und Duden durch Phenylhydrazinanlagerung in Pyrazolderivate übergeführt. Desgleichen gelang es Fichter und Füeg,[1]) die Citrakonsäure derselben Reaktion mit Phenylhydrazin und p-Tolylhydrazin zu unterwerfen, während Xylylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin nur die betreffenden Hydrazide der Citrakonsäure lieferten.

Die in derselben Weise von mir mit der Sorbinsäure vorgenommenen Versuche führten zu keinem Additionsprodukt. Es entstand auch nicht einmal das Sorbylphenylhydrazid,[2]) sondern gleichviel, ob die Kondensation in wässriger oder in Eisessiglösung versucht wurde, immer blieb die Sorbinsäure unverändert. Die diesbezüglichen Versuche mit der Cinnamoylacrylsäure sind noch nicht abgeschlossen.

Was das Hydroxylamin betrifft, so ist es mit Säuren und Estern mit Äthylenbindung vereinigt worden. Am leichtesten reagiert es mit aromatischen Säuren vom Typus der Zimtsäure. Ihre im Kern substituierten Homologen verhalten sich ganz ebenso. Schwieriger reagieren die in der aliphatischen Kette substituierten. Die rein aliphatischen, wie Acrylsäure, Crotonsäure u. s. w. mit einer Doppelbindung sind ebenfalls befähigt, sich mit einem Mol. Hydroxylamin zu vereinigen. Die Verbindungen mit freien Säuren lassen sich durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Hydroxylamin leicht erhalten. Die entstehenden Additionsprodukte werden in der Wärme durch verdünnte Säuren oder Alkalien wieder zerlegt, zum Teil schon durch Kochen mit Wasser. Ihr Verhalten beim Alkylieren, Acylieren, gegen oxydierende Agentien ist von Posner[3]) bei der Zimtsäure und ihren Homologen eingehend studiert worden. Die Ester einfach ungesättigter Säuren bilden mit Hydroxylamin kompliziertere Produkte. Acrylsäureester liefert z. B. nach Harries und Harmann[4]) zwei Körper folgender Art:

---

1) J. pr. II, 74, 307 ff.
2) Aus dem Chlorid leicht zu erhalten; vergt. S. 32.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1352; 3515; 3705; 40, 218 ff.
4) Ber. d. deutsch. chem; Ges. 37, 252.

I. $N \cdot OH$ (CH$_2$·CH$_2$·CO·NH·OH; CH$_2$·CH$_2$·COOR)

II. $N \cdot OH$ (CH$_2$·CH$_2$·COOR; CH$_2$·CH$_2$·COOR)

Posner legt dem aus Zimtsäureester erhaltenen Produkt folgende Struktur bei:

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot (NH\ OH) \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot OH)(NH \cdot OH)(OH)$$

Die Esteradditionsprodukte entstehen bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung mit Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur. Sie sind noch weniger beständig als die Säureprodukte und lassen sich durch gelindes Erwärmen mit Amoniak in letztere überführen. Eine Reihe Derivate hat Posner auch von diesen Körpern dargestellt.[1])

Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, bezüglich deren Verhalten zu Hydroxylamin noch keine Angaben vorlagen, erweisen sich auch in diesem Falle wieder äusserst träge. Die nach den Angaben Posners von mir mit Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure gemachten Additionsversuche waren von wenig Erfolg.

Die freie Cinnamoylacrylsäure bildet mit Hydroxylamin nur ein Salz. In dieser Beziehung verhält sie sich wie die sonst sehr leicht addierende Maleinsäure.[2]) Sorbinsäure liefert weder ein Additionsprodukt noch ein Salz. Auch ihr Ester liess sich nicht mit Hydroxylamin vereinigen, während eine solche Anlagerung beim Ester der Cinnamoylacrylsäure gelang. Das entstehende Produkt ist jedoch viel unbeständiger als das aus Zimtsäureester und Hydroxylamin resultierende. Ein Mol. Hydroxylamin wird nämlich so leicht abgegeben, dass das Produkt sich nicht einmal ohne Zersetzung umkrystallisieren lässt. Die Analysenzahlen des Rohproduktes

1) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 218ff.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 4305.

weisen auf die Formel $C_{11}\ H_{17}\ O_4\ N_3$ hin. 1 Mol. Ester müsste demnach mit 3 Mol. Hydroxylamin in Reaktion getreten sein:

$$C_6\ H_5 \cdot (CH)_4 \cdot COO \cdot CH_3 + 3\,NH_2 \cdot OH = C_{11}\ H_{17}\ O_4\ N_3 + CH_3 \cdot OH$$

Dass in dem erhaltenen Körper kein Methoxyl mehr vorhanden ist, könnte man schon aus Analogie mit dem Produkt aus Zimtsäureester schliessen. Posner erhielt nämlich aus dem Methylester denselben Körper wie aus dem Äthylester. Es geht ausserdem daraus hervor, dass eine Probe nach Zeisel[1]) mit Jodwasserstoff destilliert, vorgelegte Silberlösung nicht trübte. Es darf deshalb wohl angenommen werden, dass von den drei in Reaktion getretenen Mol. Hydroxylamin 1 Mol. mit dem Carboxymethyl unter Bildung einer Hydroxamsäure $-CO \cdot NHOH$ reagiert, ein zweites eine der beiden im Molekül vorhandenen Doppelbindungen abgesättigt, und das dritte wegen der äusserst leichten Abspaltbarkeit vielleicht ein sehr unbeständiges Hydroxylaminsalz der primär entstandenen Hydroxamsäure — $CO \cdot NH \cdot OH$ ($NH_2 \cdot OH$) gebildet hat. Die freie Hydroxamsäure ist beständiger und lässt sich unverändert umkrystallisieren.

Ein reichhaltiges experimentelles Material liegt über das Verhalten des Natrium-Malonesters gegen ungesättigte Verbindungen vor. Die Ester einfach ungesättigter Säuren vereinigen sich mit 1 Mol. desselben zu ziemlich beständigen Verbindungen, die beim Erwärmen mit Barythydrat unter Kohlensäureabspaltung verseift werden. So wurden von Vorländer[2]) Additionsprodukte der Ester der Crotonsäure, Zimtsäure, Phenylisocrotonsäure und Benzalmalonsäure erhalten. Michael[3]) untersuchte sein Verhalten gegen Maleinsäureester, die Ester der Mesakon-, Citrakon- und Itakonsäure. Auch die Ester der Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure sind im stande, sich mit Malonsäureester zu vereinigen, aber

1) Monatsh. für Chemie 6, 989—996.

2) Ann. d. Chem. 345, 227; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2339; Chem. C. 05 II, 822.

3) J. pr. II 45, 55ff.

ebenfalls nur mit 1 Mol. Sorbinsäure lagert, wie Vorländer zeigte[1]) in α-δ-Stellung an:

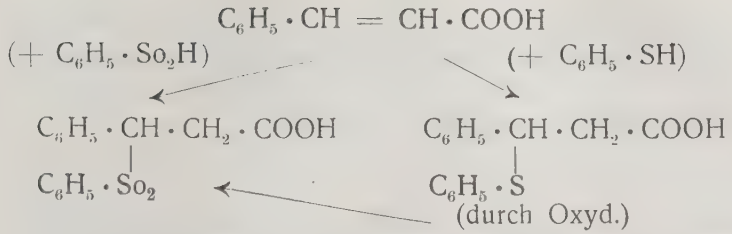
$$CH_3 \cdot CH \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOR$$
$$\quad\quad\quad

Zimtsäureester ist ausser mit Malonester auch noch mit Bernsteinsäureester vereinigt worden.[1]) Im Gegensatz zu den Estern sind die Natriumsalze der angeführten Säuren nicht im stande, Additionsprodukte mit den verschiedenen Estern zu bilden.

Auch die von mir ohne Erfolg angestellten Versuche, schweflige Säure, Kaliumbisulfit oder neutrales Natriumsulfit, Benzol- oder Toluolsulfinsäure an Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure, bezw. deren Ester anzulagern, beweisen, dass die Säuren mit konjugierten Doppelbindungen im allgemeinen bedeutend geringere Neigung zur Bildung von Additionsprodukten aufweisen als die einfach ungesättigten. Die letzteren bilden nämlich mit den oben genannten Addenden wohl charakterisierte Verbindungen. So erhielten Kohler und Reimer[2]) Anlagerungsprodukte der Benzol- und p-Toluolsulfinsäure an Crotonsäure, Malein- und Fumarsäure, Mesakon- und Citrakonsäure, und Zimtsäure. Dieselben bilden sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung der freien ungesättigten Säure mit Sulfinsäure. Die entstehenden Sulfone sind schön kristallisierende Körper, die beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien leicht in die Komponenten zerfallen. Zu denselben Sulfonen gelangte Posner[3]) auf einem Umwege. Er lagerte zunächst an die ungesättigten Säuren Merkaptan (Phenyl- oder p-Tolylmerkaptan) an und führte dann diese weniger gut kristallisierenden Additionsprodukte durch Oxydation in die betreffenden Sulfone über. Z. B. entsteht aus Zimtsäure und Benzolsulfinsäure einerseits und indirekt aus Zimtsäure und Phenylmerkaptan ein Sulfon folgender Art:

---

1) Ann. d. Chem. 315, 220.
2) Chem. C. 04 I, 876; Amer. Chem. J. 31, 163—84.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 646.



Die Sorbinsäure und ebenso die Cinnamoylacrylsäure sind nun, wie ich feststellen konnte, nicht im stande, sich in dieser Weise mit Benzol- oder Toluolsulfinsäure zu vereinigen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass auch mit Merkaptanen keine Anlagerung statthat. Ebensowenig gelang es mir, Anlagerungen an die Ester der Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure zu bewirken. Posner hatte bereits[1]) darauf hingewiesen, dass ungesättigte Säuren durch Esterifikation ihre Additionsfähigkeit verlieren. Das fand ich bestätigt, als ich versuchte, an die Ester der Crotonsäure, Ölsäure, Zimtsäure und Phenylpropiolsäure Toluolsulfinsäure anzulagern. Während also die freie Crotonsäure und Zimtsäure nach Kohler-Reimer leicht addieren, haben ihre Ester in diesem Falle diese Fähigkeit nicht mehr.

Erwähnt sei beiläufig, dass ich bei diesen Additionsversuchen, an die Ester oben genannter Säuren p-Toluolsulfinsäure anzulagern, in relativ guter Ausbeute das p-Toluoldisulfoxyd erhielt, während Kohler und Reimer die Bildung dieses Körpers nur in geringer Menge beobachteten.

Hartnäckig weigern sich ferner die Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure gegen eine Vereinigung mit schwefliger Säure, bezw. ihren Salzen. Anderseits ist es leicht, Maleinsäure oder Zimtsäure[2]) durch Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen mit Kaliumsulfit in sulfobernsteinsaures, bezw. phenylsulfopropionsaures Kalium überzuführen. Auch Cinnamylidenmalonsäure[3]) lagert trotz ihrer zwei Doppelbindungen

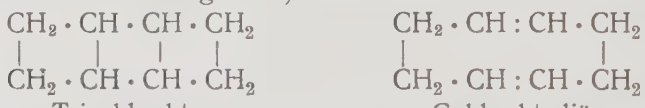
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 5790.
2) Ann. d. Chem. 154, 62.
3) Chem. C. 04 I, 1080; Amer. Chem. J. 31, 243—56.

Natriumsulfit an. Sie ist, wahrscheinlich infolge ihrer zwei Carboxyle überhaupt reaktionsfähiger als die ihr sonst sehr ähnliche Cinnamoylacrylsäure. So bildet sie auch mit Natriumalkoholat ein Additionsprodukt.[1])

Endlich sei noch auf das merkwürdige Verhalten der Sorbinsäurereihe beim Erhitzen ihrer trockenen Salze mit Barythydrat hingewiesen. Bei dieser Reaktion entstehen nicht, wie man erwarten sollte, die Butadiëne und ihre Homologen

$$CH_2 : CH \cdot CH : CH \cdot COOH \succ CH_2 : CH \cdot CH : CH_2,$$

sondern Kohlenwasserstoffe, die sich gegen Brom und Permanganat wie vollständig gesättigte Körper verhalten.[2]) Sie sind teils monomolekular, teils Polymerisationsprodukte aus 2 und 3 Molekülen des einfachen Körpers. Auf Grund ihres Verhaltens gegen Brom und Permanganat legt ihnen Doebner ringförmige Struktur bei. So gibt er dem aus Vinylacrylsäure erhaltenen Produkt die Form eines Tricyklooktans gegenüber dem isomeren ungesättigten Cyklooktadiën von Willstätter und Veragouth.[3])



Tricyklooktan — Cyklooktadiën

Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure liefern hauptsächlich die homologen Dimethyl- und Diphenyltricyklooktane. Interessant ist es nun, dass bei der Destillation der Säuren mit Chinolin statt mit Barythydrat in normaler Weise die ungesättigten Kohlenwasserstoffe erhalten werden, die Brom addieren und durch Permanganat leicht oxydiert werden.

Aus alledem dürfte hervorgehen, dass die Reaktionsfähigkeit der doppelten Bindung in einfach ungesättigten Körpern eine andere ist wie in solchen mit konjugierten Bindungen, ein Unterschied, der durch unsere Strukturformeln nicht zum Ausdruck gebracht werden kann. Auch

1) Ann. d. Chem. 336, 177; C. 04 II, 1730.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2129; 36, 4318; 40, 147.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 1975.

ein systematischer Zusammenhang zwischen den Gruppen, die sich an Aethylenverbindungen anlagern lassen, und den schon im ungesättigten Molekül vorhandenen Gruppen lässt sich bisher nicht nachweisen.

Die von mir ausgeführten Versuche, die im Vorstehenden bereits zum Teil erwähnt sind, stelle ich hier noch einmal übersichtlich zusammen.

A) Additionsversuche an

I. Säuren aus der aliphatischen Reihe:

1. Crotonsäureester und p-Toluolsulfinsäure.
2. Ölsäureester und p-Toluolsulfinsäure.
3. Sorbinsäure und
   a) p-Toluolsulfinsäure.
   b) schweflige Säure.
   c) Kaliumbisulfit.
   d) Natriumsulfit.
   e) Chlorwasserstoff.
   f) Hydroxylamin.
   g) Phenylhydrazin.
4. Sorbinsäureäthylester und
   a) p-Toluolsulfinsäure.
   b) Hydroxylamin.

II. Säuren aus der aromatischen Reihe:

1. Zimtsäureäthylester und p-Toluolsulfinsäure.
2. Phenylpropiolsäureester und p-Toluolsulfinsäure.
3. Cinnamoylacryläure und
   a) p-Toluolsulfinsäure.
   b) schweflige Säure.
   c) Kaliumbisulfit.
   d) Natriumsulfit.
   e) Chlorwasserstoff.
   f) Hydroxylamin.
4. Cinnamoylacrylsäuremethylester und
   a) p-Toluolsulfinsäure.
   b) Hydroxylamin.

B) Versuche über das Chlorid der Sorbinsäure und seine Einwirkung auf
   1. Cyankalium,
   2. Cyansilber,
   3. Blausäure,
   4. Phenylhydrazin,
   5. o-Toluidin.

C) Versuche über das Chlorid der Crotonsäure und seine Einwirkung auf
   1. Blausäure,
   2. Natriumacetessigester.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Sorbinsäure und ihres Aethylesters.

Die Darstellung der Säure in grösserer Menge nach dem von O. Doebner[1]) angegebenen Verfahren aus Crotonaldehyd und Malonsäure wurde wesentlich erleichtert durch Anwendung einer in neuerer Zeit von Grignard[2]) angegebenen Methode zur Gewinnung von Crotonaldehyd, welche bedeutend bessere Ausbeuten liefert als die älteren Darstellungsweisen dieses Aldehyds.

200 g frisch destillierten Acetaldehyd und 200 g Äther, beide von 0°, gibt man in einen langhalsigen Rundkolben von 2 l Inhalt und setzt allmählig unter kräftigem Umschütteln und guter Kühlung 75—80 ccm einer etwa 15prozentigen Natriumsulfitlösung hinzu, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen soll. Nach beendigtem Zusatz des Sulfits wird, ohne zu kühlen, weiter geschüttelt, bis die Temperatur 25—26° erreicht hat. Auf dieser Höhe hält man die Temperatur etwa 10 Minuten unter fortwährendem Schütteln, um sie dann weiter steigen zu lassen. Gewöhn-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2140.
2) Chem. C. 07, 1400; Bull. Soc. Chim. de Fr. [4] 1, 114—17.

lich geht sie dann noch bis 30—33° in die Höhe, womit die Kondensation des Acetaldehyds zu Aldol beendet ist. Man trennt die wässerige Schicht von der ätherischen, schüttelt jene noch einige Male mit Aether aus und trocknet die vereinigten Aetherlösungen gut über Chlorcalcium oder Pottasche. Wesentlich ist, dass die ätherische Lösung möglichst trocken ist, bevor man mit dem Abdestillieren des Aethers beginnt. Das nach dem Abdestillieren des Aethers auf dem Wasserbade im Kolben zurückbleibende Aldol wird dann mit kleiner Flamme bei gewöhnlichem Druck destilliert, bis die Temperatur 110° erreicht hat. Die Zersetzung des Aldols in Wasser und Crotonaldehyd beginnt bei gut getrockneten Präparaten schon unter 100°. Den nicht bis 110° übergehenden Teil des Kolbeninhaltes kocht man am Rückflusskühler noch einige Zeit mit gekörntem Chlorcalcium und kann dann erneut am absteigenden Kühler bis 110° destillieren. Den vereinigten Destillaten setzt man Chlorcalcium zu, um eine bessere Trennung der wässerigen Schicht vom Aldehyd im Scheidetrichter zu erzielen. Das auf diese Weise gewonnene Aldehyd wird nach erneutem Trocknen über Chlorcalcium nochmals destilliert. Aus 200 g Acetaldehyd erhielt ich so 45—50 g eines bei 100—110° siedenden Produktes, das ohne weiteres auf Sorbinsäure verarbeitet werden kann.

40 g Crotonaldehyd, 60 g Malonsäure und 60 g Pyridin werden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler $2^1/_2$ — 3 Stunden bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erwärmt. Die erkaltete Mischung wird dann in überschüssige eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Die Sorbinsäure scheidet sich sofort in reichlichen Mengen aus. Die Ausbeute an reiner, aus heissem Wasser umkristallisierter Säure vom Schmelzpunkt 132—134° beträgt 20—23 g, das sind mehr als 50% des angewandten Aldehyds.

Den Aethylester erhält man leicht nach Vorländers Angaben[1]) durch mehrstündiges Erwärmen der Lösung der

1) Ann. d. Chem. 345, 228.

Säure in 2prozentiger absolut alkoholischer Salzsäure als ein bei 85° und 20 mm Druck siedendes, angenehm riechendes Öl.

Darstellung der Cinnamoylacrylsäure und ihres Methylesters.

Die Säure wurde nach dem von O. Doebner aufgefundenen Verfahren[1]) durch mehrstündiges Erhitzen der Lösung von Zimtaldehyd und Malonsäure in Pyridin dargestellt. Die Ausbeute an reiner Säure vom Schmelzpunkt 165° beträgt annähernd 40% der Theorie berechnet auf die angewandte Menge des Aldehyds. Um die Säure in den Methylester zu verwandeln, wurde sie nach den Angaben Hinrichsens mehrere Stunden hindurch mit methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Der so erhaltene Ester schmilzt nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 71°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Darstellung der p-Toluolsulfinsäure erfolgte nach Gattermann[2]) durch Diazotierung von p-Toluidin in schwefelsaurer Lösung und nachherige Zersetzung des Diazokörpers durch schweflige Säure und Kupferpaste. Das Verfahren liefert 80% der theoretischen Ausbeute.

Sorbinsäure und p-Toluolsulfinsäure.

Sorbinsäure und p-Toluolsulfinsäure werden in molekularen Mengen zunächst einige Stunden in einem Kochkolben mit Wasser am Rückflusskühler erwärmt. Beim Erkalten fällt unveränderte Sorbinsäure aus. Das Kochen wird darauf auf freiem Feuer längere Zeit fortgesetzt. Die klare Lösung trübt sich allmählich, und bei fortgesetztem Erwärmen scheidet sich ein dunkelgelbes, zunächst dünnflüssiges Öl ab, das bei weiterem Kochen nach etwa 3 Tagen zähflüssig wird und sich zu Boden setzt. Beim Abkühlen des Kolben-

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 35, 2137.
2) „ „ „ „ „ 32, 1141.

inhalts kristallisieren reichliche Mengen langer, farbloser Nadeln aus, die sich als Sorbinsäure erweisen. Das am Boden des Gefässes haftende Öl wird zur Reinigung in heisser Soda gelöst und die alkalische Lösung zur Entfernung von Nebenprodukten mit Aether ausgeschüttelt. Beim Ansäuern dieser alkalischen Lösung fällt wieder ein öliges Produkt aus, das nach längerem Stehen unter Wasser zu langen, farblosen Nadeln erstarrt und sich als unveränderte Sorbinsäure erweist. Das aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Säuren ausgefällte Öl ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; beim Erkalten der Lösungen wird stets ein Gemisch von Sorbinsäure und Sulfinsäure erhalten.

Versuche, durch Abänderung des Lösungsmittels, durch Anwendung eines Überschusses der einen wie der anderen Komponente, durch Erhitzen im geschlossenen Rohr, wodurch nach Kohler-Reimer eine bessere Ausbeute erzielt und die Bildung von Nebenprodukten vermieden wird, zu einem greifbaren Produkt zu gelangen, sind ohne Erfolg.

Cinnamoylacrylsäure und p-Toluolsulfinsäure.

Hier sind ähnliche Erscheinungen zu beobachten wie bei den vorigen Versuchen mit der Sorbinsäure. Molekulare Mengen beider Säuren, Sulfinsäure und Cinnamoylacrylsäure, werden mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Die Sulfinsäure geht rasch in Lösung, während die Cinnamoylacrylsäure grösstenteils ungelöst bleibt. Bei fortgesetztem Erwärmen ballen sich indess die ungelösten Kristalle zu Klumpen zusammen und werden nach und nach unter Gelbfärbung zähflüssig, eine Erscheinung, die ohne Zweifel durch eine Einwirkung der Sulfinsäure auf die Cinnamoylacrylsäure zu stande kommt, denn diese Säure kann man tagelang mit Wasser erhitzen, ohne dass eine solche Änderung eintritt. Indes lassen sich auch hier beim Aufarbeiten der Mischung nur die beiden Komponenten isolieren.

Additionsversuche mit p-Toluolsulfinsäure und den Estern der Sorbinsäure, Cinnamoylacrylsäure, Crotonsäure, Ölsäure, Zimtsäure und Phenylpropiolsäure.

Nach einigen Versuchen zeigte es sich, dass bei der Einwirkung von Cinnamoylacrylsäuremethylester auf überschüssige Sulfinsäure schön kristallisierte Verbindungen entstehen. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt.

Man erwärmt eine Lösung von 2 g Cinnamoylacrylsäureester (1 Mol.) und 5 g Sulfinsäure (mehr als 2 Mol.) in etwa 100 ccm Benzol am Rückflusskühler auf dem Wasserbad. Nach 3—5 tägigem Kochen giesst man den Kolbeninhalt in eine flache Schale und dunstet das Benzol langsam ab. Die aetherische Lösung des zurückbleibenden, mit öligen und harzigen Anteilen vermischten Kristallbreies schüttelt man zur Entfernung unveränderter Sulfinsäure mit Soda aus. Der aus der aetherischen Lösung hinterbleibende Rückstand wird zur weiteren Reinigung auf Ton gestrichen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise grosse farblose Tafeln von deutlich monoklinem Aussehen. Der Schmelzpunkt ist jedoch auch nach wiederholtem Umkristallisieren sehr unscharf (55—60°), was darauf zurückgeführt wird, dass noch Spuren des in Methylalkohol ebenfalls leicht löslichen Methylesters in dem Produkt vorhanden sind. Um diese zu entfernen, wird die Lösung des Reaktionsproduktes in Benzol nochmal mit Sulfinsäure erwärmt. Das ganz analog behandelte Produkt zeigt jetzt nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol den konstanten Schmelzpunkt 77—78°. Eine Probe des so erhaltenen Körpers gibt nach dem Glühen mit metallischem Natrium eine deutliche Schwefelreaktion.

Ganz ebenso durchgeführte Versuche mit dem Aethylester der Sorbinsäure führen ebenfalls zu einem gut kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 74—75°. Der angewandte Ester wird indess in keinem Falle bei noch solangem Erwärmen mit einem grossen Überschuss von Sulfinsäure verbraucht,

sondern sein charakteristischer Geruch bleibt stets im rohen Reaktionsprodukt deutlich wahrnehmbar, während das mehrmals aus Weingeist kristallisierte Produkt vollständig geruchlos ist.

Beide vermeintlichen Additionsprodukte geben eine deutliche Schwefelreaktion und entfärben sowohl Permanganatlösung als auch Chloroformbromlösung. Letzteres lässt darauf schliessen, dass noch eine der beiden Doppelbindungen intakt geblieben ist.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse waren, immer vorausgesetzt, dass wirklich Additionsprodukte an Ester ungesättigter Säuren vorlagen, um so wertvoller, als sie gestatteten, einen öligen Ester, wie es doch der Sorbinsäureester ist, durch eine einfache Reaktion in ein wohldefiniertes kristallinisches Derivat überzuführen. Es sollte daher diese einfache Probe noch an einer Zahl flüssiger Ester ungesättigter Säuren vorgenommen werden. In der Tat gaben Crotonsäureester, Ölsäureester, Zimtsäureester, Phenylpropiolsäureester, auf dieselbe Weise mit Sulfinsäure behandelt, einen schön kristallisierenden, in Alkalien unlöslichen Körper.

Bei der näheren Untersuchung stellt sich jedoch heraus, dass das vermeintliche Esteradditionsprodukt in jedem Falle die charakteristische monokline Kristallform aufweist und dass die Schmelzpunkte fast identisch sind: alle liegen in dem Intervall von 74—78°. Es zeigt sich schliesslich, dass der Thiokresolester der p-Toluolsulfosäure, schlechthin p-Toluoldisulfoxyd genannt,

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

vorliegt, der vor längerer Zeit von Märker[1]) durch Oxydation von p-Thiokresol mit Salpetersäure erhalten war. Die von ihm beobachtete Kristallform (monokline Tafeln) sowie der Schmelzpunkt 76°, stimmten zu meinen Befunden. Die Zersetzung des Körpers beim Glühen für sich oder mit

1) Ann. d. Chem. 136, 83.

Aetzkali unter Entwickelung übelriechender, schwefelhaltiger Gase konnte ich ebenfalls beobachten; hieraus erklären sich auch die anfangs im Silbertigel vorgenommenen fehlerhaften Schwefelbestimmungen. Die später nach Carius im geschlossenen Rohr ausgeführten gaben gut auf die Formel $C_{14}H_{14}O_2S_2$ stimmende Zahlen:

0,1702 g Substanz gaben 0,2808 g $BaSO_4$
ber. 22,93 pC. S.; gef. 22,64 pC. S.

Zur weiteren Identifizierung wurde nach Otto und Gruber,[1]) die das Disulfoxyd durch Erhitzen der wässrigen Lösung der p-Toluolsulfinsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhielten, durch Einwirkung von elementarem Brom ein Bromid, aus diesem durch Einwirkung von konzentriertem Amoniak das Amid der p-Toluolsulfosäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ vom Schmelzpunkt 140° dargestellt.

0,2240 g Substanz gaben 16 ccm N bei 20° 763 mm.
Für $C_7H_9NO_2S$ ber. 8,18; gef. 8,16 pC. N.

Dass der angewandte Ester in keinem Falle in Reaktion getreten, wurde des weiteren dadurch bewiesen, dass beim Erwärmen des bei 76° schmelzenden Körpers mit wässrigem Kali keine der angewandten ungesättigten Säuren nachgewiesen werden konnte, sondern nur p-Toluolsulfinsäure (Schmelzpunkt 85°).

Zersetzung der p-Toluolsulfinsäure durch Kochen mit Benzol oder Toluol.

Die Entstehung des im Vorhergehenden beschriebenen Disulfoxyds ist einer Reaktion mehrerer Moleküle der Sulfinsäure untereinander zuzuschreiben, wie sie schon Otto und Gruber beobachteten:

$$3\,C_7H_7 \cdot SO_2H = C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_7H_7 + C_7H_7 \cdot SO_3H + H_2O.$$

In wässriger Lösung geht diese Reaktion nun sehr langsam vor sich, denn beim Kochen der wässrigen Lösung der

1) Ann. d. Chem. 145, 13; 149, 105.

Sorbinsäure mit Sulfinsäure wurde jener Körper nur in geringer Menge beobachtet; ebenso erhielten ihn Kohler und Reimer auch nur in ganz unbedeutenden Mengen bei ihren Arbeiten über Anlagerung von Toluolsulfinsäure an ungesättigte Säuren; Otto und Gruber arbeiteten zwar auch in wässriger Lösung, aber bei Temperaturen von 130° unter Druck. Bei Anwendung von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel geht die Reaktion schon bei Wasserbadtemperatur vor sich, und zwar in verhältnismässig guter Ausbeute. Bei 3 bis 5tägigem Erwärmen der Sulfinsäurelösung erhielt ich z. B. aus 6 g Säure 2 g des Disulfoxydes, das sind mehr als 50 pC. der Theorie.

Versuche, Hydrosulfosorbinsäure bezw. Hydrosulfocinnamoylacrylsäure darzustellen.

1. Eine wässrige Lösung von Sorbinsäure wird längere Zeit mit überschüssigem Bisulfit gekocht. Es ist keine Veränderung der Säure zu konstatieren. Von der ebenfalls mit verdünnter Natriumbisulfitlösung längere Zeit gekochten Cinnamoylacrylsäure geht allmählich die Hauptmenge in Lösung, wohl infolge von Salzbildung; denn beim Übersättigen der erkalteten Lösung mit verdünnter Säure scheidet sich nur unveränderte Cinnamoylacrylsäure aus.

2. Beim Erwärmen der beiden Säuren mit neutraler Sulfitlösung sind dieselben Erscheinungen zu beobachten.

3. Alkoholische Lösungen der Säuren mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt, hinterlassen nach längerem Stehen im geschlossenen Gefäss die Säuren beim Abdunsten des Alkohols unverändert.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Cinnamoylacrylsäure.

Eine Lösung von Cinnamoylacrylsäure in Methylalkohol wird mit einem Überschuss von freiem Hydroxylamin, dargestellt aus dem tertiären Phosphat nach dem Verfahren

von Uhlenhuth,[1]) kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingedampfte Lösung scheidet nach dem Erkalten reichliche Mengen derber, farbloser Kristalle eines Reaktionsproduktes ab, das an der Saugpumpe abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert sich bei 135° unter Braunfärbung und Aufschäumen zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Durch verdünnte Alkalien tritt bereits Zersetzung ein, indem cinnamoylacrylsaures Alkali entsteht, das durch verdünnte Mineralsäuren in freie Cinnamoylacrylsäure und mineralsaures Alkali zerlegt wird. Dieselbe Zersetzung erleidet der Körper beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Weingeist, sodass er nur aus absolutem Alkohol umkristallisierbar ist. In kalten verdünnten Mineralsäuren ist er ganz unlöslich, beim Erwärmen erhält man Cinnamoylacrylsäure. Fehlingsche oder amoniakalische Silberlösung wird rasch reduziert. Nach dem ganzen Verhalten des Körpers konnte es nicht zweifelhaft sein, dass kein Additionsprodukt mit Kohlenstoffbindung, sondern nur ein leicht zersetzliches Hydroxylaminsalz $C_6H_5 \cdot (CH)_4 \cdot COOH \cdot (NH_2 \cdot OH)$ vorlag.

0,0816 g Substanz gaben 4,8 ccm N. bei 19° und 751 mm.

$C_{11}H_{13}O_3N$ ber. 6,76 pC. N.; gef. 6,85 pC. N.

Trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, ein anderes Produkt als das beschriebene Salz zu isolieren.

Sorbinsäure und Hydroxylamin.

Bei diesen Versuchen konnte nicht einmal das entsprechende Hydroxylaminsalz in reinem Zustande erhalten werden. Eine Lösung von Sorbinsäure und Hydroxylamin in Methylalkohol kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, dann im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft, scheidet beim Abkühlen nichts aus. Dunstet man das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab oder setzt der

1) Ann. d. Chem. 311. 117.

konzentrierten Lösung Aether zu, so erhält man eine halbfeste, zähe, gelbliche Masse, die sehr leicht in Wasser löslich ist. Gelinde Erwärmung dieser wässrigen Lösung hat Gasentwickelung zur Folge, die auf eine Zersetzung des Hydroxylamins zurückzuführen ist. Die erkaltete Lösung scheidet Kristalle von Sorbinsäure aus. Verdünnte Säuren bewirken sofortige Abscheidung von Sorbinsäure aus der nicht erhitzten wässrigen Lösung.

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Methylester der Cinnamoylacrylsäure.

Eine Lösung von 5 g Ester und $4^1/_2$ g 75%igen Hydroxylamins in Methylalkohol bleibt 5 - 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur verschlossen stehen. Die im Vakuum auf $^1/_3$ des Volumens eingeengte Lösung wird nach dem Erkalten durch Filtrieren von dem unveränderten Ester befreit und mit dem gleichen Volumen Aether versetzt. Nach eintägigem Stehen der Mischung scheiden sich auf dem Boden des verschlossenen Gefässes warzenförmige Konglomerate derber, etwas gelblich gefärbter Kristalle des Reaktionsproduktes aus. Der an der Saugpumpe abfiltrierte und mit Aether gewaschene Körper zersetzt sich bei etwa 130° unter Braunfärbung und Aufschäumen. Aus dem Filtrat kann durch erneuten Aetherzusatz nach längerem Stehenlassen noch eine weitere Menge des Produktes gewonnen werden. Aus 5 g Ester bestenfalls zusammen 2 g. Es löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und verdünnten Säuren, weniger leicht in verdünnten Alkalien und konzentriertem Amoniak, gar nicht in Aether. Fehlingsche Lösung und amoniakalische Silberlösung wird rasch reduziert.

I. 0,1651 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 21° 752 mm
II. 0,1158 „ „ „ 15,8 „ „ „ 21° 768 mm

Dieser Stickstoffgehalt entspricht ungefähr der Formel $C_{11} H_{17} O_4 N_3$

ber. 16,47 p. C. N.; gef. I. 15,07 p. C. N.
II. 15,62 „ „ „

Die Abweichung der gefundenen Zahlen von der berechneten rührt wahrscheinlich von einem geringen Gehalt des Produktes an noch unverändertem Ester her. Reinigen lässt sich dasselbe jedoch nicht weiter. Schon ein Auflösen in kaltem absolutem Alkohol und wieder Ausfällen durch Aether hat eine Zersetzung zur Folge. Dieselbe Zersetzung tritt ein beim Umkristallisieren aus heissen Lösungen. Wie die Analysen zeigen, verliert der Körper bei dieser Behandlungsweise ein Mol. Hydroxylamin.

0,1547 g Substanz gaben 0,3391 g CO_2; 0,0837 g H_2O
0,0889 „ „ „ 9,4 ccm N (21° 768 mm)

$C_{11}H_{14}N_2O_3$ ber. 59,46 p. C. C; 6,31 p. C. H; 12,61 p. C. N.
gef. 59,78 „ „ „ 6,01 „ „ „ 12,11 „ „ „

Die Entstehung des ursprünglich erhaltenen Körpers ist der empirischen Formel $C_{11}H_{17}O_4N_3$ entsprechend folgendermassen zu erklären. 1 Mol. Ester reagiert mit 3 Mol. Hydroxylamin

$$C_{12}H_{12}O_2 + 3\,NH_2 \cdot OH = C_{11}H_{17}O_4N_3 + CH_3 \cdot OH.$$

Dass bei der Reaktion in der Tat Methylalkohol abgespalten wird, geht daraus hervor, dass ein nach Zeisel[1]) ausgeführter Versuch, etwa im Molekül des Körpers vorhandene Methoxylgruppen durch Erwärmen mit Jodwasserstoff als Jodmethyl abzuspalten und dieses als Jodsilber nachzuweisen, ganz negativ ausfiel. Die vorgelegte Silberlösung blieb vollständig klar. Ein Mol. Hydroxylamin hat also in folgender Weise eingewirkt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5(CH)_4 \cdot CO \,\vdots\, OCH_3 \\ \quad HN \cdot OH \,\vdots\, H \end{array} \longrightarrow C_6H_5 \cdot (CH)_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH.$$

Ein zweites Mol. hat ohne Zweifel eine der beiden im Mol. des Cinnamoylacrylsäureesters vorhandenen Doppelbindungen abgesättigt. Dass auch das dritte Mol. die noch verfügbare andere Doppelbindung abgesättigt hat, ist wegen der äusserst leichten Abgabe desselben sehr unwahrscheinlich.

1) Monatsh. f. Chem. 6, 989.

Dagegen ist die Annahme einer Hydroxylaminsalzbildung der primär entstandenen Hydroxamsäure wohl mit dem Verhalten des Körpers vereinbar.

Sorbinsäure-Ester und Hydroxylamin.

Der Aethylester der Sorbinsäure ist ebensowenig mit Hydroxylamin zu vereinigen wie die freie Säure. Lässt man eine Lösung des Esters in Alkohol längere Zeit mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung stehen und dampft dann im Vakuum auf ein kleines Volumen ein, so kann man hieraus durch Aetherzusatz kein Additionsprodukt fällen. Aus der Alkohol-Aether-Lösung lässt sich durch Destillation im Vakuum fast die Gesamtmenge des angewandten Esters zurückgewinnen.

Sorbinsäure und Salzsäure, Cinnamoylacrylsäure und Salzsäure.

Bei den Versuchen, Toluolsulfinsäure an die Ester der Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure anzulagern, gelangte ich zu dem früher beschriebenen Toluoldisulfoxyd, zunächst jedoch vermutend, wirklich Additionsprodukte vor mir zu haben. Um evtl. zu denselben Produkten auf einem anderen Wege zu gelangen, war in Aussicht genommen, die Sorbinsäure und Cinnamoylacrylsäure durch Anlagerung von Halogenwasserstoff zunächst in Halogenhydrosäuren zu verwandeln und aus diesen durch Umsetzung mit dem Natriumsalz der Toluolsulfinsäure Sulfone zu gewinnen. Indessen zeigte sich auch hier wieder die ausserordentliche Trägheit der doppelten Bindungen im Molekül der beiden Säuren. Alkoholische Lösungen derselben werden durch Einleiten von Chlorwasserstoff in der Kälte nicht verändert, in der Wärme entstehen nur die Ester der ungesättigten Säuren, z. B. in methylalkoholischer Lösung die Methylester. Eine Anlagerung von Chlorwasserstoff findet nicht statt, ebensowenig in ätherischer Lösung.

Sorbylchlorid.

Die beiden im Molekül der Sorbinsäure vorhandenen Doppelbindungen hatten sich den verschiedensten anzulagernden Gruppen gegenüber äusserst wenig reaktionsfähig erwiesen; es sollte daher noch versucht werden, mit Hilfe des Chlorids der Säure, das bereits von Hofmann und Doebner dargestellt wurde, zu einigen Derivaten zu gelangen. So war vor allem beabsichtigt, die α-Ketonsäure $CH_3 \cdot (CH)_4 \cdot CO \cdot COOH$ und Ketone von der Form $CH_3 \cdot (CH)_4 \cdot Co \cdot R$ zu erhalten. Bei der Darstellung des hierzu in grösserer Menge erforderlichen Sorbylchlorides stellten sich jedoch erhebliche Schwierigkeiten heraus. Die von Doebner angegebene Darstellungsweise aus der Säure und Phosphorpentachlorid,[1]) bei welcher das Säurechlorid in einer Ausbeute von 80—85 % der angewandten Säure entstehen sollte, versagte fast vollständig.

Die vielfach nach Doebners Vorschrift gemachten Versuche gestalteten sich folgendermassen.

10 g Sorbinsäure (1 Molekül) in einer Reibschale mit 20 g Phosphorpentachlorid (1 Molekül) verrieben, verflüssigen sich unter heftiger Reaktion und reichlicher Salzsäureentwickelung. Die möglichst rasch in einen Fraktionierkolben eingefüllte Masse wird dann im Vakuum fraktioniert. Mit dem zunächst überdestillierenden Phosphoroxychlorid gehen gleichzeitig erhebliche Mengen von Sorbylchlorid über, daraus ersichtlich, dass das Destillat, in Eiswasser gegossen, momentan Sorbinsäure bildet, die sofort auskristallisiert, während das Oxychlorid einige Zeit als Öl unter Wasser bestehen bleibt. Ehe jedoch die Temperatur 70—80°, bei welcher die Hauptmenge des Sorbylchlorids überdestillieren soll, erreicht war, trat meistens eine vollständige Verkohlung des Kolbeninhalts ein, häufig unter so heftiger Reaktion, dass der ganze Apparat zertrümmert wurde. Aus dem verkohlten Rückstand konnten durch Auskochen mit Soda nur noch geringe Mengen von Sorbinsäure wieder-

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 34, 2221.

gewonnen werden. Das plötzliche Eintreten dieser mit Verkohlung verbundenen heftigen Reaktion liess darauf schliessen, dass die Einwirkung des Phosphorchlorids vor der Destillation noch nicht beendet war. Bestätigt wurde diese Vermutung dadurch, dass die in der Reibschale verflüssigte Mischung nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur im Fraktionierkolben zum grossen Teil wieder erstarrte. Es wurde daher versucht, die sofort in den Kolben gebrachte Mischung von Säure und Pentachlorid nach Ablauf der ersten stürmischen Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig in das Chlorid überzuführen. Allein ohne Erfolg. Kurze Erwärmung ist ohne Einfluss, längeres Erhitzen hat schon ein Verkohlen auf dem Wasserbade zur Folge, ehe die Destillation überhaupt begonnen werden kann. Auch ein Überschuss der anzuwendenden Säure ist ohne Einfluss, ebenso ein Arbeiten mit sehr geringen Mengen (statt 10 g Säure 5 g und weniger).

Es muss jedoch bemerkt werden, dass in einigen Fällen die von Doebner angegebene Ausbeute tatsächlich erzielt wurde, in den weitaus meisten Fällen aber trat jene oben geschilderte Verkohlung ein, obwohl die Versuche in beiden Fällen in genau derselben Weise durchgeführt wurden.

Weitere Versuche, aus der Mischung des Oxychlorids und Sorbylchlorids das leichter flüchtige Oxychlorid durch Aether oder Chloroform bei möglichst niedriger Temperatur überzutreiben und das zurückbleibende Sorbylchlorid ohne Destillation zu verwenden, misslangen auch. Das zugesetzte Lösungsmittel destillierte ohne die beabsichtigte Mitnahme des Oxychlorids über, und man hat die ursprüngliche Mischung von Oxychlorid und Sorbylchlorid wieder. Ein bei der Reindarstellung des Succinylchlorides von Möller[1]) mit Erfolg eingeschlagener Weg — Trennung des Oxychlorides vom Succinylchlorid durch Petroläther — ist hier nicht gangbar, weil das Gemisch der Chloride eine vollständig homogene Petrolätherlösung bildet. Ebenso unbrauchbar

1) J. pr. II. 22, 208.

erwies sich jedes andere nach dieser Richtung hin versuchte Lösungsmittel.

Es blieb nun noch übrig, an Stelle des Pentachlorides Phosphortrichlorid oder -Oxychlorid anzuwenden. Auf die freie Säure wirkt Trichlorid gar nicht ein. Die Einwirkung auf das Natriumsalz hatte auch nicht den gewünschten Erfolg. Lässt man das Phosphorchlorid auf die Salzmasse tropfen, so ist die Reaktion zwar eine heftige, aber die kleine Menge des erforderlichen Chlorids kommt mit der verhältnismässig grossen Salzmenge in keine genügend innige Berührung. Wendet man dagegen eine Lösung des Phosphorchlorides in trockenem Aether oder Benzol an, so wird dadurch zwar eine vollständige Benetzung des Salzes erreicht, aber gleichzeitig wird die Reaktion so gemildert, dass selbst nach mehrtägigem Erwärmen nur geringe Anteile des Salzes in das Chlorid verwandelt werden.

Mit den geringen nach der einen oder anderen der hier aufgeführten Methoden erhaltenen Chloridmengen konnten folgende Versuche dnrchgeführt werden.

Sorbylcyanid

$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CN.$

Die Umsetzung des Chlorides mit Cyankalium oder Cyansilber nach dem Schema

$CH_3 \cdot (CH)_4 \cdot CO \cdot Cl + K \cdot CN \rightarrow CH_3 \cdot (CH)_4 \cdot CO \cdot CN$

liess sich nicht bewirken. Lösungen des Chlorids in absolutem Aether oder Benzol reagieren mit dem einen wie dem anderen Cyansalz selbst nach mehrtägigem Erwärmen am Rückflusskühler fast gar nicht. Ohne Lösungsmittel ist die Reaktion zu stürmisch, da dabei Verkohlung eintritt. Von gutem Erfolg war dagegen die von Claisen[1]) angegebene Art der Gewinnung von Säurecyaniden. Dieselbe besteht in der Anwendung von absolut ätherischer Blausäurelösung und in der Bindung der bei der Reaktion sich bildenden Salzsäure durch Pyridin.

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 31, 1023.

Zur absolut aetherischen Lösung des Sorbylchlorids und der Blausäure in molekularen Mengen lässt man aus einem Tropftrichter allmählich die einem Mol. entsprechende Menge Pyridin zufliessen. Salzsaures Pyridin scheidet sich ab. Dasselbe wird abfiltriert und die aetherische Lösung zur Entfernung von Blausäure und unverändertem Chlorid mit verdünnter Sodalösung, nachher mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung überschüssigen Pyridins geschüttelt. Die zum Schluss mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Aethers das Cyanid als ein nicht unangenehm riechendes, gelbes Öl. Es ist gegen verdünnte Säuren sehr beständig; selbst nach vielstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure gehen nur geringe Mengen in Lösung. Verdünnte Alkalien dagegen greifen es schnell an; kurzes Erwärmen genügt, um es vollständig in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung fällen verdünnte Säuren Sorbinsäure. Die Verseifung geht also in der Richtung vor sich, dass die Cyangruppe unter Rückbildung von Sorbinsäure wieder abgespalten wird.

$$\begin{array}{l} -CO\cdot CN \\ \quad OH \quad H \end{array} \longrightarrow -COOH + HCN.$$

Auch konzentrierte Salzsäure, die schon in der Kälte energisch einwirkt, verseift das Cyanid unter Rückbildung von Sorbinsäure. Diese Zersetzung geht auch daraus hervor, dass die von der ausgeschiedenen Sorbinsäure befreite saure Lösung nach dem Neutralisieren mit Amoniak Silberlösung reduziert; die Blausäure ist also weiter zu Ameisensäure verseift worden.

Enthält das Säurechlorid noch beträchtliche Mengen von Phosphorchloriden, dann ist die Blausäuremethode zur Darstellung von Säurecyaniden nicht anwendbar. Die Blausäure tritt dann mit dem Phosphorchlorid in Wechselwirkung, und neben der ganz geringen Ausbeute an Cyanid hinterlässt die aetherische Lösung einen äusserst erstickend riechenden Körper, der wahrscheinlich mit Chlorcyan identisch ist. Bei

längerem Evakuieren im Exsikkator verschwindet er vollständig. Diese störende Wirkung des dem Säurechlorid beigemengten Phosphorchlorids zeigte sich namentlich bei den analogen Versuchen mit Crotonylchlorid. Dasselbe wurde nach Angaben Mieleckes[1]) aus Crotonsäure und Phosphortrichlorid dargestellt, war aber trotz mehrfachen Fraktionierens nicht ohne erhebliche Beimengung von Trichlorid zu erhalten. Diese Verunreinigung des Crotonylchlorids war denn auch wohl die Ursache, dass Versuche, aus Crotonylchlorid und Natriumacetessigester den Crotonylessigester zu erhalten, ohne Erfolg verliefen.

Sorbinsäurephenylhydrazid.

$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6 H_5$

Man versetzt eine Lösung von Sorbylchlorid in absolutem Aether unter Kühlung mit Phenylhydrazin. Der sich ausscheidende Brei von salzsaurem Phenylhydrazin und dem Hydrazid der Sorbinsäure wird zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit Aether und dann solange mit Wasser gewaschen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit keine Chlorreaktion mehr gibt. Etwa entstandene Sorbinsäure entfernt man durch Waschen mit Soda. Das Hydrazid ist unlöslich in Wasser und kalter Kalilauge, Aether und Petrolaether; leicht löslich in Alkohol und Aceton. Aus verdünntem Methylalkohol kristallisiert es in perlmutterglänzenden Blättchen von monoklinem Aussehen. Schmelzpunkt 162—163°.

0,2010 g Substanz gaben 24,3 ccm N (22° 770 mm)

$C_{12} H_{14} ON_2$ ber. 13,86 p. C. N; gef. 13,82 p. C. N.

Sorbinsäure-o-toluid.

$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_7 H_7$

gewinnt man auf dieselbe Weise wie das Phenylhydrazid. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser und Aether,

1) Dissertation, Halle 1904, S. 36.

leicht löslich in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Nadeln, Schmelzpunkt 173°.

0,1228 g Substanz gaben 7,2 ccm N (23° 770 mm)

$C_{13}H_{15}ON$ ber. 6,97; gef. 6,67.

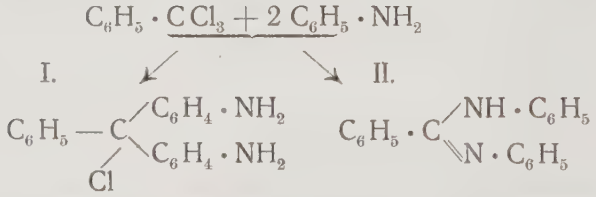
Destillation des sorbinsauren Baryums.

Das Salz wurde aus einer kleinen Retorte aus schwer schmelzbarem Glas unter Anwendung eines Eisenfeilbades bei einem Druck von 15—20 mm trocken destilliert. In der Vorlage sammelt sich ein hellgelbes, später schwarzbraunes Öl (1,5—2 g aus 5 g Salz). Das Destillat erwies sich als ein kompliziertes Gemisch; ein einheitlicher Siedepunkt war beim Fraktionieren nicht zu erzielen. Bei gewöhnlichem Druck destillierten von 200° ab bis weit über 300° hinaus Anteile des Öles über. Das Gemisch gab die gewöhnlichen Aldehyd- bezw. Ketonreaktionen: Reduktion von Permanganat- und ammoniakalischer Silberlösung; Rotfärbung von fuchsinschwefliger Säure; Bildung eines Phenylhydrazons.

II. Teil.

Kondensation von Benzaldehyd mit o-Toluidin.

Die Einwirkung von Benzotrichlorid auf aromatische Amine, wie sie Doebner zuerst zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen anwandte, geht bei tertiären Aminen glatt von statten. Primäre und sekundäre Amine dagegen liefern mit Benzotrichlorid neben dem Triphenylmethankörper noch andere Verbindungen, die ihre Entstehung der Einwirkung des Chlorids auf den Ammoniakrest verdanken; mit Anilin und Benzotrichlorid lässt sich die Reaktion durch folgendes Schema ausdrücken:



Die Bildung des zweiten Produktes wird grösstenteils vermieden, wenn man das Amin in Form seiner Salze anwendet und gleichzeitig dem Reaktionsgemisch Eisenfeile zusetzt.[1]) Bei der mit o-Toluidin nach diesem Verfahren ausgeführten Reaktion ist die Ausbeute an dem Triphenylmethankörper indessen sehr gering; nebenbei bilden sich grosse Mengen harziger Massen. Es wurde daher diese Methode aufgegeben und statt ihrer die von O. Fischer benutzt, bei welcher man statt des Benzotrichlorid Benzaldehyd verwendet. Auch diese Synthese war anfangs nur für tertiäre Amine ausgebildet. Fischer gelang es, sie in

1) Doebner, Ber. der deutsch. chem. Ges. 15, 234.

einfacher Weise auch für primäre Amine zugänglich zu machen, indem er die Reaktionsfähigkeit der Amidogruppe durch Anlagerung starker Mineralsäuren erschwerte.[1]) Zwar geht die Einwirkung des Benzaldehydes zunächst weiter in dem Sinne, dass der primär entstandene Triphenylmethankörper nochmals mit Benzaldehyd reagiert, die am Stickstoff haftenden Benzalgruppen sind aber sehr leicht durch Erwärmen mit verdünnten Säuren abspaltbar:

$$C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \diagdown C_6H_4 \cdot NH_2 \end{matrix}$$

$$C_6H_5 \cdot CH : (C_6H_4 \cdot N = CH \cdot C_6H_5)_2$$
$$H_2 \quad O$$

Über das Amin, welches ich auf diesem Wege aus Benzaldehyd und o-Toluidin gewonnen habe, lagen schon einige kurze Notizen vor. So beobachtete Doebner,[2]) dass beim Erhitzen von o-Toluidin mit Benzotrichlorid ein roter Farbstoff entsteht, dessen nähere Untersuchung vorbehalten bleibt. Vongerichten und Weilinger[3]) erhielten das Amin aus Diamidotriphenylmethan durch Erwärmen mit viel o-Toluidin und stellten das Di- und Tetraacetylderivat dar.

Experimentelles.

Diamidoditolylphenylmethan.

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot \left(C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right)_2$$

40 g salzsaures o-Toluidin und 20 g Benzaldehyd werden in einem geräumigen Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen Chlorzink im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach 3—4 Stunden ist die Reaktion beendet. Die zähe, lackartige, grünviolette

1) Ann. d. Chem. 206, 145.
2) „ „ 217, 249.
3) C. 04 II, 226; Zeitschrift f. Farb- u. Textilchemie 3, 217.

Masse wird mit sehr stark verdünnter Salzsäure ausgekocht; nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation geht sie vollständig in Lösung. Zur Entfernung überschüssigen Benzaldehyds wird die saure, intensiv rotviolett gefärbte Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierauf verdünnt man die Lösung stark mit Wasser und macht sie zur Abscheidung des freien Amins stark alkalisch, damit gleichzeitig das Zinkoxyd wieder gelöst wird. Bei hinreichender Verdünnung scheidet sich das Leukamin in farblosen Flocken aus und lässt sich gut filtrieren; nach gehörigem Auswaschen auf dem Saugfilter und Abpressen auf Ton bildet es ein farbloses Pulver, das sich beim Liegen an der Luft, wahrscheinlich infolge oberflächlicher Oxydation, grün bis bläulich färbt. Verdünnte Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure, lösen es mit intensiv rotvioletter Farbe auf. Es ist ferner in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus der weingeistigen Lösung erhält man es nach mehrmaligem Umkristallisieren in undeutlichen kleinen Kristallen, die schwach gelblich gefärbt sind. Schmelzpunkt 120—123°.

0,1818 g Substanz gaben 14,5 ccm N 15° 752 mm.
0,1306 „ „ „ 0,3981 CO_2 0,0876 H_2O.

$C_{21}H_{22}N_2$ ber. C 83,44, H 7,28, N 9,27;
gef. „ 83,13, „ 7,45, „ 9,19.

Verbindungen des Amins mit Säuren.

Die Lösung des Amins in verdünnten Säuren ist rotviolett gefärbt; in fester Form zeigen die Salze grüne bis blaugrüne Farbe.

Hydrochlorid.

Die gewöhnliche Art des Aussalzens aus der salzsauren Lösung durch Kochsalz führt nicht zum Ziel. Löst man das Amin in Alkohol und leitet in die Lösung Chlorwasserstoff, so kann man das Hydrochlorid durch Aether ausfällen,

während unverändertes Amin in Lösung bleibt. Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Es bildet in trockenem Zustande ein hellgrünes Pulver. Zur Feststellung des Chlorgehaltes löst man in Wasser und fällt das Amin mit Amoniak. Die filtrierte Lösung wird mit Silberlösung versetzt und mit Salpetersäure angesäuert. Das Chlorsilber bringt man zur Wägung.

0,2012 g gaben 0,1513 Ag Cl.

$C_{21} H_{22} N_2 \cdot 2\,HCl$ ber. 19,33 p. C. HCl; gef. 19,12.

Oxalat.

Man löst das Amin in Oxalsäurelösung und fällt die Verbindung mit Kaliumoxalat aus. Man erhält auf diese Weise ein blauviolettes Salz, das in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich ist. Ohne beträchtliche Mengen oxalsauren Kalis war es jedoch nicht zu erhalten.

Platindoppelsalz.

Die Lösung des Amins in verdünnter Salzsäure versetzt man mit Platinchloridlösung. Das Doppelsalz scheidet sich sofort in dunkelgrünen Flocken ab; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Aus Weingeist umkristallisiert, bildet es dunkelgrüne, kleine Kristalle.

I. 0,0820 g Substanz gaben 0,0157 g Pt.
II. 0,2642 „ „ „ 0,0510 „ „

($2\,C_{21} H_{22} N_2$, 2 HCl, $Pt Cl_4$) ber. 19,14 p. C. Pt.
gef. I. 19,15 „ „ „ II. 19,30.

Acetylierung des Amins.

Das Amin wird mit Essigsäureanhydrid erwärmt; die anfangs rotviolette Lösung (Farbe des Salzes) geht allmählich in eine schwach gelbgefärbte über. Nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsgemisch in Eiswasser; die Acetylverbindung scheidet sich als gelbbraunes Öl ab, das allmählich erstarrt. Nach dem Verreiben im Porzellanmörser

mit sehr verdünnter Kalilauge wird sie brüchig und kann pulverisiert werden. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper nach Wasserzusatz bis zur eben beginnenden Trübung in farblosen Flocken ab; aus einer Mischung von Aceton und Wasser kommt er ölig heraus, erstarrt aber nach langem Stehen kristallinisch. Nach mehrmaliger Behandlung mit Aceton und Wasser wurde der Körper verbrannt.

I. 0,1499 g Substanz 7,0 ccm N (20° 758 mm)
II. 0,1738 „ „ 9,0 „ „ (21° 762 „)
gef. I. 5,30 p. C. N; II. 5,88 p. C. N.

Für ein Diacetylderivat $C_6H_5 \cdot CH(C_7H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ berechnet sich 7,26 p. C. N; für ein Tetraacetylderivat $C_6H_5 \cdot CH(C_7H_6 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2)_2$ berechnet sich 5,95 p. C. N.

Kocht man das erhaltene Acetylderivat nochmals mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe von Natriumacetat, so erhält man kein anderes als das schon beschriebene Produkt mit dem gleichen Stickstoffgehalt:

0,2192 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 23,5° 754 mm
oder 5,44 p. C. N.

Überführung des Amins in Orthokresolbenzeïn.

$$C_6H_5 \cdot C \cdot OH : \left(C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}\right)_2.$$

Man diazotiert die schwefelsaure Lösung und erwärmt bis zur völligen Abscheidung des Phenols auf dem Wasserbad. Es scheidet sich in braunschwarzen Krusten ab, die leicht in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol und Aether löslich sind. Die Lösung in Kalilauge hat blauviolette Farbe, die indess bald verschwindet; aus dieser Lösung wird es durch Kohlensäure oder verdünnte Mineralsäuren als ziegelrotes Pulver gefällt. Dasselbe kocht man zur weiteren Reinigung mit Bisulfitlösung aus, welche einen Teil davon farblos auflöst. Beim Übersättigen der Bisulfitlösung mit verdünnter Schwefelsäure tritt die rote Farbe

des Phenols wieder hervor. Der Körper erwies sich nach alledem als identisch mit dem von Schröter[1]) aus Benzotrichlorid und o-Kresol dargestellten o-Kresolbenzeïn, das zum Vergleich nach dem Verfahren von Schröter dargestellt wurde.

Versucht wurde die Überführung des Amins in Ditolylphenylmethan durch Diazotierung und Reduktion des Diazokörpers. Die Identifizierung mit dem von Thörner und Zincke[2]) erhaltenen Kohlenwasserstoff gelang aber nicht.

Oxydation des Leukamins zum Farbstoff.

$C_6H_5 \cdot CH(C_7H_6 \cdot NH_2)_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C \cdot OH(C_7H_6 \cdot NH_2)_2$.

Die Oxydation wird in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Mangan- oder Bleisuperoxyd vorgenommen. Aus der vom gebildeten Bleisulfat und vom überschüssigen Superoxyd befreiten schwefelsauren Lösung erhält man den Farbstoff beim Neutralisieren mit Ammoniak in braunschwarzen Flocken. Nach dem Abpressen auf Ton bildet er ein kaffeebraunes Pulver, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, in verdünnten Säuren mit prachtvoll dunkelrotvioletter Farbe. Aus der alkoholischen Lösung hinterbleibt es als dunkles, allmählich fest werdendes Öl. Das schwefelsaure Salz lässt sich aus der Lösung des Aminfarbstoffes in verdünnter Schwefelsäure durch Aussalzen mit Glaubersalz erhalten, ist leicht in Alkohol löslich und kristallisiert daraus in kleinen, violetten Kristallen. Das Aluminiumdoppelsalz, aus der salzsauren Lösung des Aminfarbstoffes durch Zusatz von Aluminiumchlorid und Aussalzen mit Kochsalz erhalten, löst sich mit schöner, blauvioletter Farbe sehr leicht in Wasser. Das Platindoppelsalz bildet ein kaffeebraunes Pulver, das unlöslich in Wasser ist; aus Alkohol kristallisiert es in kleinen braunen Kristallen.

---

1) Ann. d. Chem. 257, 69.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 70.

Spaltung des Aminfarbstoffes durch konzentrierte Salzsäure im geschlossenen Rohr.

Das Carbinol wurde mit konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Aus der braunen Lösung, vermischt mit viel harzigen Bestandteilen, wurde ein filtrierter Teil mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Die klare Lösung wurde mit Schwefelsäure wieder angesäuert und aus ihr konnten durch Extrahieren mit Aether kleine Mengen von Benzoësäure gewonnen werden.

Herrn Prof. Dr. Vorländer sowie Herrn Dr. A. Riedel bin ich für die stets liebenswürdige Anregung und Unterstützung bei der Ausführung meiner Untersuchungen zu bestem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Hermann Schulz, evangelischer Konfession, preussischer Staatsangehörigkeit, wurde geboren am 21. Januar 1883 zu Neustettin in Pommern als Sohn des dortselbst verstorbenen Gärtnereibesitzers Hermann Schulz. Nach dreijährigem Besuch der dortigen städtischen Bürgerschule trat ich Ostern 1893 in die Sexta des Kgl. Gymnasiums ebendort ein, das ich Ostern 1902 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Hierauf studierte ich drei Semester in Berlin Mathematik und Physik und bezog im Oktober 1903 die Universität Halle, wo ich mich dem eingehenden Studium der Chemie zuwandte. Im Herbst 1906 bestand ich dort das Verbandsexamen, am 27. Juli 1908 ebendort das Rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

in Berlin:

Frobenius, Hensel, Schottky, H. A. Schwarz, Warburg;

in Halle:

Aschaffenburg, Bauch, Baumert, Bernstein, Cantor, Conrad, Doebner, Dorn, Droysen, Eberhard, Erdmann, Goldschmidt, Grenacher, Heldmann, Kirchhoff, Riehl, Robert, v. Ruville, Schmidt, Schultze, Sobernheim, Vaihinger, Volhard, Vorländer, Wüst, Zachariae.